

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  <b>C11D 3/00, 3/50, 3/32</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/18891</b>  (43) Date de publication internationale: <b>7 mai 1998 (07.05.98)</b>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: <b>PCT/FR97/01917</b></p> <p>(22) Date de dépôt international: <b>27 octobre 1997 (27.10.97)</b></p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/13242 30 octobre 1996 (30.10.96) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): <b>JOHAN A. BENCKISER GMBH [DE/DE]; Ludwig-Bertram-Strasse 8 + 10, D-67059 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): <b>ENDLEIN, Edgar [DE/DE]; Sandtorfer Weg 113 A, D-68623 Lampertheim (DE). KAISER, Roger [DE/DE]; Defreggerstrasse 25, D-67061 Ludwigshafen (DE). SAVILLE, Danièle [FR/FR]; 3, rue des Genêts, F-28130 Villiers-le-Morhier (FR). BANOLAS ADROGUE, Miguel Angel [ES/ES]; Gabriel y Galán, 3<sup>o</sup>-5<sup>o</sup>, E-08026 Barcelone (ES).</b></p> <p>(74) Mandataires: <b>MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regin-beau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</b></p>		<p>(81) Etats désignés: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NC, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: DETERGENT INSECT REPELLENT COMPOSITION FOR SOLID SURFACE

(54) Titre: COMPOSITION DETERGENTE INSECTIFUGE POUR SURFACE SOLIDE

## (57) Abstract

The invention concerns liquid detergent compositions for solid surfaces having insect repellent properties. These compositions contain less than 2.5 wt.% of ethyl butylacetylaminopropionate (BAAPE) and less than 0.5 wt.% of one or several compounds selected from the group comprising isobornyl acetate, D-limonene, linalyl, terpineol and terpenyl acetate.

## (57) Abrégé

L'invention concerne des compositions détergentes liquides pour surfaces solides présentant, en outre, des propriétés insectifuges. Ces compositions contiennent moins de 2,5 % en poids de butylacetylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'acétate d'isobornyl, le D-limonène, le linalyl, le terpinoléol et l'acétate de terpénil.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	MN	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IR	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yugoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

## COMPOSITION DETERGENTE INSECTIFUGE POUR SURFACE SOLIDE

L'invention concerne des compositions détergentes liquides pour le nettoyage de surfaces solides, et possédant, en outre, des propriétés insectifuges. Elle vise également leur procédé de préparation et leur utilisation sur ces surfaces solides.

Par le terme « insectifuge », on entend au sens de la présente invention, toute substance propre à repousser ou à écarter les insectes.

Dans l'ensemble du texte, les pourcentages sont des pourcentages relatifs en poids.

Beaucoup d'insectes répandus dans les habitations, comme les cafards et les fourmis, sont considérés comme étant néfastes. On cherche donc à les détruire ou à tout le moins à les contrôler. On connaît depuis longtemps des insectifuges pour les moustiques, et on a découvert par ailleurs plusieurs composés ayant des propriétés insectifuges pour les insectes rampants.

On connaît depuis longtemps des composés présentant des propriétés insectifuges ; on peut faire mention du phtalate de diméthyle, de la N,N-diméthylamide, de l'acide toluique (DEET) et de quelques matières premières utilisées en parfumerie comme les huiles essentielles de bergamote, de camphre, d'eucalyptus, de coco, de lavande, d'orange, de menthe, de thymus, et le citronellol, le géraniol, le terpinéol, le bornéol, le camphre et le linaléol.

Toutefois, l'efficacité de ces composés n'est pas complètement satisfaisante et il faudrait les utiliser dans des proportions importantes pour obtenir des produits nettoyants correctement efficaces contre les insectes rampants.

On a aussi décrit l'utilisation des dérivés de néoalcanamides ayant des propriétés insectifuges dans les

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

2

compositions détergentes pour le nettoyage de surfaces solides. Cette utilisation est expliquée dans les brevets GB 2 194 787, EP 367 257, US 5 143 900, EP 499 992, EP 525 893 et EP 619 363. La concentration de néoalcanamide nécessaire pour l'obtention de propriétés insectifuges convenables est inférieure à 1 %.

5 Finalement, on a décrit dans le brevet allemand DE 2 246 433 et dans l'article de *Manfred Klier et Friedrich Kuhlow* : *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 27, 141-153, que les dérivés disubstitués de l'acide 3-aminopropionique, et plus particulièrement, le butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE), commercialisé par MERCK sous les noms MERCK 3535 et MERCK IR 88, sont très efficaces pour repousser les insectes.

10 15 Dans les deux documents cités, on décrit l'utilisation de solutions assez concentrées en substance insectifuge (> 5 %). De la même façon, les brevets européens EP 97 812 et EP 97 813 décrivent l'utilisation de plus de 5 % de BAAPE dans des compositions cosmétiques contre les moustiques.

20 25 :0 Dans l'étude de *Xavier Bellés du Consejo Superior de Investigaciones Cientificas* (1996) réalisée pour le compte de MERCK, on établit que la concentration minimale pour obtenir un effet insectifuge chez les cafards avec le BAAPE est de 0,5 mg/cm<sup>2</sup>. Dans les procédés de nettoyage de surfaces solides, on mouille la surface à nettoyer soit avec du produit d'entretien pur, c'est-à-dire tel quel, soit avec une solution de ce produit. La quantité de liquide restant sur la surface est d'environ 5 mg/cm<sup>2</sup>. Cela implique que, pour obtenir un effet insectifuge convenable chez les cafards avec un produit d'entretien à base de BAAPE, on devrait mettre au moins 10 % de BAAPE dans la composition du produit d'entretien.

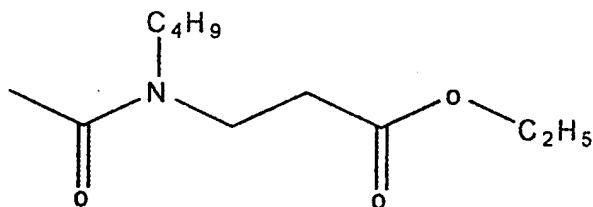
WO 98/18891

PCT/FR97/01917

3

La Demanderesse a découvert que, de façon surprenante, on peut utiliser le BAAPE à des concentrations bien inférieures à 5 % en poids pour obtenir des compositions nettoyantes pour surfaces solides présentant, en outre, une aptitude à repousser et à écarter les insectes rampants, dès lors qu'on ajoute auxdites compositions nettoyantes, de faibles quantités inférieures à 0,5 % - de matières premières de parfumerie, présentant des propriétés repoussantes en soi connues.

La formule du BAAPE est reproduite ci-après :



Notamment, la Demanderesse a découvert que l'addition de moins de 0,5 % d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile, à des compositions nettoyantes pour surfaces solides contenant le BAAPE, permet d'obtenir une bonne efficacité insectifuge avec moins de 2,5 % de BAAPE.

Les compositions détergentes liquides selon l'invention pour surfaces solides présentant, en outre, des propriétés insectifuges, contiennent moins de 2,5 % en poids de butylacetylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile.

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

4

De préférence, les compositions conformes à l'invention contiennent entre 0,5 et 5 % de butyldiglycol.

Les compositions nettoyantes pour surfaces solides selon la présente invention peuvent contenir les ingrédients habituels à cette sorte de compositions, tels que, notamment, des tensioactifs choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotériques, des solvants, des renforçants de la détergence.

Plusieurs tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, zwitterioniques et amphotériques peuvent être utilisés dans les compositions selon la présente invention. Une liste typique de tensioactifs est décrite dans le brevet américain US 3 663 961 qui est incorporé ici par référence. Ces tensioactifs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison entre eux dans des teneurs comprises entre 1 % et 20 %.

Comme tensioactifs anioniques appropriés, on trouve les sels solubles des alkylbenzène sulfonates, alkyl sulfates, alkyl polyéthoxyéther sulfates, paraffine sulfonates, alpha-oléfine sulfonates, alpha-sulfocarboxylates et leurs esters, alkyl glycéryléther sulfonates, sulfates et sulfonates de monoglycérides d'acide gras, alkyl phénol polyéthoxyéther sulfates, 2-acyloxy-alcane-1-sulfonates et bêta-alkyloxy alcane sulfonates.

Comme tensioactifs non ioniques appropriés, on trouve les tensioactifs non ioniques alcooxylés et ceux qui ont un caractère demi-polaire. On peut définir les tensioactifs alcooxylés comme étant produits par condensation de groupes d'oxyde d'alkylène (de nature hydrophile) avec des composés organiques hydrophobes.

Comme exemples de tensioactifs non ioniques appropriés, on trouve les produits de condensation de l'oxyde de polyéthylène avec les alkyl phénols, les

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

5

produits de condensation de l'oxyde de polyéthylène avec les alcools aliphatiques primaires ou secondaires, les produits obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène avec une base hydrophobe formée par la condensation de l'oxyde de propylène avec, soit le propylène glycol, soit l'éthylène diamine.

5 Comme exemples de tensioactifs demi-polaires, on trouve les oxydes d'amine ou de phosphine solubles dans l'eau.

0 Comme tensioactifs amphotériques appropriés, on trouve les dérivés solubles dans l'eau des amines secondaires ou tertiaires à chaîne linéaire ou ramifiée avec des substituants aliphatiques qui contiennent des groupes solubilisants choisis parmi les groupes carboxy, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate.

5 Comme tensioactifs zwitterioniques appropriés, on trouve les dérivés solubles dans l'eau de composés aliphatiques d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium, dans lesquels les substituants aliphatiques peuvent être à chaîne linéaire ou ramifiée et contiennent des groupes anioniques solubilisants.

0 Les compositions selon l'invention peuvent aussi contenir des agents séquestrants choisis parmi les sels - solubles dans l'eau - de polyphosphates, polycarboxylates, aminopolycarboxylates, polyphosphonates et aminopolyphosphonates.

5 Parmi les polyphosphates, on trouve les pyrophosphates, les tripolyphosphates et les polyphosphates supérieurs tels que les métaphosphates et les hexamétaphosphates.

0 Parmi les séquestrants de type carboxylate, on trouve les polycarboxylates monomériques tels que les acides citrique, lactique, acotinique, tartarique, citraconique, succinique, adipique et maléique et leurs

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

6

sels. On trouve encore les oligomères ou polymères carboxyliques tels que les homo- et copolymères des monomères polycarboxyliques comme les acides maléiques, acryliques, métacryliques, citraconique, acotinique, fumarique, mésaconique, alpha-hydroxy-acrylique et leurs sels.

5 Parmi les séquestrants de type aminopolycarboxylique, on trouve les éthylènediamine tétraacétates, les diéthylènediamine pentaacétates, le nitrilotriacétate, le diacétate de méthylglycine, les diacétates d'isosérine et leurs sels.

10 Parmi les polyphosphonates et aminopolyphosphonates, on trouve les acides hydroxyéthyl diphosphoniques, nitrilo tri(méthylènephosphoniques), éthylènediamine tétra(méthylènephosphoniques), diéthylène-diamine penta(méthylènephosphoniques) et leurs sels.

15 D'autres composants habituels des compositions pour le nettoyage des surfaces solides, sont les solvants organiques qui peuvent être miscibles à l'eau pour former des solutions eau-solvant non miscibles. Elles doivent être émulsifiées (ou microémulsifiées) à l'aide des tensioactifs.

20 Parmi les solvants miscibles à l'eau, on trouve les alcools aliphatiques ou aromatiques à chaîne courte, les esters d'acides gras à chaîne avec les alcools à chaîne courte, les glycols et les cétones.

25 Parmi les solvants non miscibles à l'eau, on trouve les terpènes, les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés, les éthers de glycol, les diols à chaîne longue.

0 Les compositions selon l'invention peuvent encore contenir d'autres ingrédients tels que les agents tampon comme les carbonates, bicarbonates, métasilicates et orthophosphates alcalins ou d'ammonium, les enzymes, les

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

7

agents de suspension des salissures, les agents de préservation ou des agents aromatiques.

Le procédé conforme à l'invention propre à conférer à des surfaces solides des propriétés insectifuges en même temps qu'on les nettoie, consiste à appliquer en frottant sur les surfaces une quantité comprise entre 1 mg/cm<sup>2</sup> et 10 mg/cm<sup>2</sup> d'une composition détergente, présentant, en outre, des propriétés insectifuges, et laisser sécher la surface sans la rincer, la composition détergente présentant, en outre, des propriétés insectifuges, contenant moins de 2,5 % en poids de butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile.

On peut utiliser dans des compositions détergentes liquides pour surfaces solides, une combinaison de moins de 2,5 % en poids de butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et de moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile, pour conférer à ces compositions des propriétés insectifuges.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui constituent des modes de réalisation préférentiels des compositions selon l'invention.

Exemples :

On prépare trois compositions A, B et C selon l'invention formulée comme cela est rapporté dans le tableau I.

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

8

Tableau I

Ingrédients	% relatif en poids		
	A	B	C
Oléfine sulphonate de sodium SAS 60	3	3	3
Alcool (C9-C11) + 6EO (Non ionique)	1	1	1
Butyldiglycol	2	2	2
Conserveur	0,05	0,05	0,05
Colorant	0,010	0,010	0,010
Acétate d'isobornile	0,08	0,08	0,08
D-limonène	0,032	0,032	0,032
Lilial	0,024	0,024	0,024
Terpinéol	0,024	0,024	0,024
Acétate de terpénone	0,020	0,020	0,020
Autres ingrédients de parfum	0,22	0,22	0,22
BAAPE	0,5	1,0	2,0
Eau	93,04	92,54	91,54

On évalue l'efficacité insectifuge des compositions à l'aide d'un test de repoussance.

Méthode du test de repoussance :

Insectes :

- Cafards - Les tests sont faits avec des mâles adultes de cafard (*Blatella germanica*) extraits d'une colonie maintenue dans des conditions constantes d'humidité et de température (30 ± 1°C et 70 % d'humidité relative) et dans l'obscurité totale dans le laboratoire. Les cafards se

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

9

nourrissent avec du fourrage à chiens PANLAB 125 et avec une source d'eau ad libitum selon la méthode décrite par *Piulachs et al. (1992)*.

5 Tous les matins, plus ou moins à la même heure, on enlève les insectes apparus dans les dernières 24 heures, de façon à avoir chaque jour des spécimens adultes âgés entre 0 et 24 heures.

0 - Bioessai - L'activité repoussante se mesure à l'aide d'un système de choix par contact selon une méthode décrite par *McDonald et al. (1970)* et reproduite par *Bellés et Ventura (1982)*.

5 On utilise des capsules Petri faites en matériel plastique avec un diamètre de 8,5 cm. Les tests se font sous la lumière rouge, à  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  en utilisant 5 mâles âgés de 15 jours pour chaque test.

0 Essentiellement, le procédé consiste à mouiller une moitié de la capsule avec la composition à tester ( $5 \text{ mg/cm}^2$ ) et l'autre, avec un contrôle (seulement de l'eau), en laissant évaporer jusqu'à ce que la capsule soit sèche. On met alors les 5 cafards dans la capsule et on note la présence des spécimens dans chaque demi-cercle. Dans des études précédentes, on a établi que, pour obtenir des résultats reproductibles, il faut laisser au moins quatre heures pour que les cafards « se stabilisent ».

5 La moyenne du « pourcentage de repoussance ou attraction » est calculée à l'aide de la formule :

$$100 \cdot (T-C) / (T+C)$$

0 où T est le nombre de cafards trouvés dans la moitié traitée et C est le nombre de cafards trouvés dans la moitié de contrôle.

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

10

Le tableau II montre les résultats du test de repouissance chez les cafards des compositions du tableau I.

5

TABLEAU II

Composition	A	B	C
Index de repouissance	76 %	76 %	96 %

On peut constater qu'on obtient à des taux très satisfaisants de repouissance même si on n'utilise que des teneurs en repoussant (BAAPE) inférieures à 2,5 % en poids et une très petite quantité (<0,2 %) en poids de matières premières de parfumerie conformément à la présente invention. De cette façon, avec moins de 2,2 % en poids de matières repoussantes, on arrive à des résultats allant jusqu'à 96 % de repouissance.

WO 98/18891

PCT/FR97/01917

11

REVENDICATIONS

1. Compositions détergentes liquides pour surfaces solides présentant, en outre, des propriétés insectifuges, caractérisées en ce qu'elles contiennent moins de 2,5 % en poids de butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent entre 0,5 et 5 % de butyldiglycol.

3. Procédé propre à conférer à des surfaces solides des propriétés insectifuges en même temps qu'on les nettoie, consistant à appliquer en frottant sur les surfaces une quantité comprise entre 1 mg/cm<sup>2</sup> et 10 mg/cm<sup>2</sup> d'une composition détergente présentant, en outre, des propriétés insectifuges, et laisser sécher la surface sans la rincer, caractérisé en ce qu'on applique une composition détergente, présentant, en outre, des propriétés insectifuges, contenant moins de 2,5 % en poids de butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile.

4. Utilisation, dans des compositions détergentes liquides pour surfaces solides, d'une combinaison de moins de 2,5 % en poids de butylacétylaminopropionate d'éthyle (BAAPE) et de moins de 0,5 % en poids d'un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant l'acétate d'isobornile, le D-limonène, le lilial, le terpinéol et l'acétate de terpénile, pour conférer à ces compositions des propriétés insectifuges.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No  
PCT/FR 97/01917

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C11D3/00 C11D3/50 C11D3/32													
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC													
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D													
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched													
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)													
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">DE 22 46 433 A (BEIERSDORF AG) 11 April 1974 cited in the application see page 12, last paragraph - page 13, paragraph 1; claim -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2,4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 619 363 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12 October 1994 see claim 1; figure 1 see page 3, line 11 - line 13 see page 6, line 18 - page 19 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2,4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 677 579 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 18 October 1995 see page 5, line 52 - line 56 see page 6, line 3 - line 8 see claim 1; examples 1,2; table 1 -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,2,4</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	DE 22 46 433 A (BEIERSDORF AG) 11 April 1974 cited in the application see page 12, last paragraph - page 13, paragraph 1; claim -----	1,2,4	Y	EP 0 619 363 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12 October 1994 see claim 1; figure 1 see page 3, line 11 - line 13 see page 6, line 18 - page 19 -----	1,2,4	Y	EP 0 677 579 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 18 October 1995 see page 5, line 52 - line 56 see page 6, line 3 - line 8 see claim 1; examples 1,2; table 1 -----	1,2,4
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.											
Y	DE 22 46 433 A (BEIERSDORF AG) 11 April 1974 cited in the application see page 12, last paragraph - page 13, paragraph 1; claim -----	1,2,4											
Y	EP 0 619 363 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12 October 1994 see claim 1; figure 1 see page 3, line 11 - line 13 see page 6, line 18 - page 19 -----	1,2,4											
Y	EP 0 677 579 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 18 October 1995 see page 5, line 52 - line 56 see page 6, line 3 - line 8 see claim 1; examples 1,2; table 1 -----	1,2,4											
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.													
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.													
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed													
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family													
1 Date of the actual completion of the international search <b>22 January 1998</b>													
Date of mailing of the International search report <b>30/01/1998</b>													
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016													
Authorized officer <b>Loiselet-Taisne, S</b>													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 97/01917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2246433 A	11-04-74	AT 325342 B AU 6027573 A CA 1027475 A CH 581999 A JP 929276 C JP 49069827 A JP 53008773 B NL 7312921 A, B, SE 391629 B US 4127672 A		10-10-75 13-03-75 07-03-78 30-11-76 17-10-78 05-07-74 31-03-78 25-03-74 28-02-77 28-11-78
EP 0619363 A	12-10-94	AU 679484 B AU 5926294 A BG 98700 A BR 9401414 A CA 2119832 A CN 1094087 A CZ 9400829 A HU 67855 A JP 6313199 A NZ 260145 A OA 9933 A PT 101478 A SK 40894 A US 5569411 A ZA 9402051 A US 5573700 A		03-07-97 13-10-94 31-03-95 22-11-94 09-10-94 26-10-94 18-01-95 29-05-95 08-11-94 21-12-95 15-11-94 31-01-95 05-10-94 29-10-96 26-05-95 12-11-96
EP 0677579 A	18-10-95	AU 681488 B AU 1502295 A BR 9501577 A CA 2146067 A JP 7292392 A US 5578250 A		28-08-97 26-10-95 14-11-95 16-10-95 07-11-95 26-11-96

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 97/01917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C11D3/00 C11D3/50 C11D3/32		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C11D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 22 46 433 A (BEIERSDORF AG) 11 avril 1974 cité dans la demande voir page 12, dernier alinéa - page 13, alinéa 1; revendication	1,2,4
Y	EP 0 619 363 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12 octobre 1994 voir revendication 1; figure 1 voir page 3, ligne 11 - ligne 13 voir page 6, ligne 18 - page 19	1,2,4
Y	EP 0 677 579 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 18 octobre 1995 voir page 5, ligne 52 - ligne 56 voir page 6, ligne 3 - ligne 8 voir revendication 1; exemples 1,2; tableau 1	1,2,4
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)		
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention		
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément		
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier		
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
1	Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  22 janvier 1998	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  30/01/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Loiselet-Taisne, S

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No  
PCT/FR 97/01917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2246433 A	11-04-74	AT 325342 B AU 6027573 A CA 1027475 A CH 581999 A JP 929276 C JP 49069827 A JP 53008773 B NL 7312921 A,B, SE 391629 B US 4127672 A	10-10-75 13-03-75 07-03-78 30-11-76 17-10-78 05-07-74 31-03-78 25-03-74 28-02-77 28-11-78
EP 0619363 A	12-10-94	AU 679484 B AU 5926294 A BG 98700 A BR 9401414 A CA 2119832 A CN 1094087 A CZ 9400829 A HU 67855 A JP 6313199 A NZ 260145 A OA 9933 A PT 101478 A SK 40894 A US 5569411 A ZA 9402051 A US 5573700 A	03-07-97 13-10-94 31-03-95 22-11-94 09-10-94 26-10-94 18-01-95 29-05-95 08-11-94 21-12-95 15-11-94 31-01-95 05-10-94 29-10-96 26-05-95 12-11-96
EP 0677579 A	18-10-95	AU 681488 B AU 1502295 A BR 9501577 A CA 2146067 A JP 7292392 A US 5578250 A	28-08-97 26-10-95 14-11-95 16-10-95 07-11-95 26-11-96